

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/98407 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 21/00, 23/16 (HAKUTA, Takashi) [JP/JP]. 有野 恭 巨 (ARINO, Mitsunao) [JP/JP]. 菊地 義 治 (KIKUCHI, Yoshiharu) [JP/JP]. 川崎 雅 昭 (KAWASAKI, Masaaki) [JP/JP]; 〒 299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社 内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05222
- (22) 国際出願日: 2001 年 6 月 19 日 (19.06.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 鈴木 俊 一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒 141-0031 東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2000-189745 2000 年 6 月 20 日 (20.06.2000) JP (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒 100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白田 孝 — 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 01/98407 A1

(54) Title: CROSSLINKABLE RUBBER COMPOSITIONS AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 架橋可能なゴム組成物およびその用途

(57) Abstract: Crosslinkable rubber compositions which can be crosslinked at room temperature, exhibit gelation times of 30 days or below at room temperature, and can give through room-temperature crosslinking crosslinked rubber sheets having tensile elongations of 20 % or above and not suffering from cracking even after the treatment at 40°C in an atmosphere of an ozone concentration of 50 ppm for 96 hours. Specifically, a composition comprising an ethylene/ $\alpha$ -olefin/nonconjugated polyene random copolymer rubber wherein the nonconjugated polyene is a specified norbornene having a terminal vinyl group, an SiH compound having two or more SiH groups, and, if necessary, a platinum catalyst, a reaction inhibitor and/or a silane coupling agent; and sealing compounds, potting materials, coating materials and adhesives, containing the composition.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



---

(57) 要約:

本発明の架橋可能なゴム組成物は、室温で架橋可能で、室温でのゲル化タイムが30日以下であり、室温で架橋した架橋ゴムシートの引張伸びが20%以上であり、かつ、40℃、50pphmオゾン濃度中で96時間処理後の架橋ゴムシートに亀裂が認められない。具体的には、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、SiH基を1分子中に2個以上有するSiH基含有化合物、および必要に応じ、白金系触媒、さらには反応抑制剤および/またはシランカップリング剤を含有してなる。本発明のシーリング材、ポッティング材、コーティング材、接着剤は、上記ゴム組成物からなる。

## 明 細 書

### 架橋可能なゴム組成物およびその用途

#### 技 術 分 野

本発明は、室温で架橋可能なゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、室温での架橋速度が速く架橋ゴム成形体の生産性に優れ、しかも、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、耐圧縮永久歪み性に優れる架橋ゴム成形体を低コストで提供できる、架橋可能なゴム組成物およびその用途に関する。更に本発明は、上記諸特性に加えて、成形性、接着性にも優れた、シーリング材等に好適な架橋可能なゴム組成物、およびその用途に関する。

#### 背 景 技 術

従来、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療、レジャーなどの様々な産業において、物体をシーリング、コーティング、ポッティング、あるいは接着する場合に、硬化材料が用いられる。

このような硬化材料として、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体を含む硬化材料（組成物）が知られている。

しかしながら、この硬化材料は、硬化時に湿分を必要とし、硬化に長時間を要するという問題がある。

この問題を解決するために、分子中に平均2個またはそれ以上の

ビニル基を持つポリオルガノシロキサンを、ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に2個以上有するオルガノハイドロジェンシロキサンで架橋する組成物が開発され、この組成物は、その優れた耐候性、耐水性、耐熱性を利用して、硬化材料として使用することができる。しかしながら、このような組成物は、コストが高い、接着性が悪い、カビが発生し易い、耐ガス透過性に劣るなどの点から、その用途が制限されるという問題がある。

特開平4-185687号公報には、上記問題を解決した組成物として、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物と、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物と、ヒドロシリル化触媒と、シランカップリング剤とからなる組成物が開示されている。この公報に記載されている実施例では、末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレン、ヒドロシリル基を有するポリプロピレンオキシド、アリル末端ポリカプロラクタン、環状ハイドロジェンポリシロキサンを含むポリカプロラクタン、アリル末端ポリイソブレン、環状ハイドロジェンポリシロキサンを含む水添ポリイソブレンなどが用いられている。

しかしながら、本発明者らは、この公報に記載されている実施例の追試を行なったところ、確かに硬化時間は短くなり、接着性も改良されているが、硬化速度、耐候性、耐熱老化性はまだ十分でない。また、接着性の更なる向上が求められていた。

そこで、本発明者らは、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム組成物について鋭意研究し、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、S

## 3

i H基を1分子中に少なくとも2個持つS i H基含有化合物(B)、および必要に応じて触媒(C)、反応抑制剤(D)、シランカップリング剤(E)、可塑剤(F)からなるゴム組成物は、室温での架橋速度が速く架橋ゴム成形体の生産性に優れ、しかも、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、耐圧縮永久歪み性に優れる架橋ゴム成形体を低コストで製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、室温での架橋速度が速く架橋ゴム成形体の生産性に優れ、しかも、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、耐圧縮永久歪み性および生産コストに優れる架橋ゴム成形体を低コストで調製し得る架橋可能なゴム組成物、さらには上記諸特性に加えて、成形性、接着性にも優れた、シーリング材等に好適な架橋可能なゴム組成物およびそれらの組成物からなり、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療、レジャーなどの用途で用いられる硬化速度、耐候性、耐熱老化性、接着性、特に金属等の無機物への接着性に優れたシーリング材、ポッティング材、コーティング材および接着剤などの製品を提供することを目的としている。

## 発明の開示

本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物は、

室温(25℃)で架橋可能なゴム組成物であり、該組成物の室温でのゲル化タイムが30日以下であり、

該組成物を室温で架橋して得られる架橋ゴムシートの引張伸び（JIS K-6251；測定温度20℃、引張速度500mm/分）が20%以上であり、かつ、JIS K-5259に規定するオゾン劣化試験方法に従って、40℃、50pphmオゾン濃度中で96時間処理した後の架橋ゴムシートに亀裂が認められないことを特徴としている。

上記ゲル化タイムは、以下のようにして求められる。すなわち、ラブラ テクノロジー（株）（RAPRA TECHNOLOGY LTD）製走査型VNC（SVNC）を用いて周波数の変化を測定する。この測定とともに周波数が増加し、安定したところを100%とし、周波数が95%変化した時間をゲル化タイム（架橋時間）とする。測定温度は室温であり、測定方法は、下記の文献に沿って行なうこととする。

（i）RAPRA 走査振動針式硬化試験機のオペレーションマニュアル（走査VNC）（ソフトウェア バージョン2.2）

（ii）RAPRA 走査振動針式硬化試験機（走査VNC）による硬化の理解（RTL/2844）

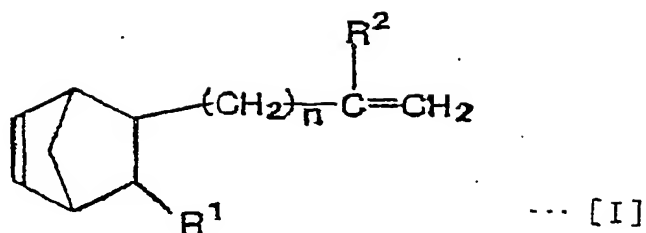
本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、

非共役ポリエンである下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、

SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）と

からなり、室温（25℃）でのゲル化タイムが30日以下であるこ

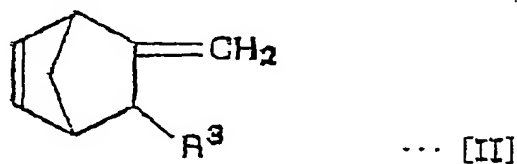
とを特徴としている。



[式中、 $n$ は0ないし10の整数であり、

$R^1$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

$R^2$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]



[式中、 $R^3$ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。]

本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、

S i H基を1分子中に少なくとも2個持つS i H基含有化合物(B)と、

触媒(C)と

からなっているもよいし、また、

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

S i H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ S i H 基含有化合物 (B) と、

触媒 (C) と、

反応抑制剤 (D) および／またはシランカップリング剤 (E) とからなっているもよい。

上記のような、本発明に係る第 2 の架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100 重量部に対して、さらに可塑剤 (F) が 1 ～ 1,000 重量部配合されていてもよい。特に下記の (i) ～ (v) の物性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) を用いる場合、可塑剤 (F) を上記割合で用いることが好ましい。

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、

(i) エチレンと炭素原子数 3 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとのモル比 (エチレン／ $\alpha$ -オレフィン) が 40／60 ～ 95／5 の範囲にあり、

(ii) ヨウ素価が 0.5 ～ 50 の範囲にあり、

(iii) 135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.01 ～ 2 dl/g の範囲にある。

中でも、前記 (i)、(ii) および (iii) の物性の他に、

(iv) GPC により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 3 ～ 10



0であり、

(v) 該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度( $\nu$ )が $0.5 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>以上であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が好ましく、中でも、前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)および(v)の物性の他に、

(vi) 100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 $0.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\gamma_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\gamma_2$ との比 $\gamma_2/\gamma_1$ と、前記有効網目鎖密度( $\nu$ )との比が、一般式 [III]  
 $0.04 \times 10^{-19} \leq \text{Log}(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \dots [III]$   
 で表わされる関係を満足するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)がより好ましい。

前記(i)～(vi)の物性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、たとえば下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒を用い、重合温度30～60℃、重合圧力4～12 kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01～0.2の条件で、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンおよび前記一般式[I]または[II]で表わされるノルボルネン化合物を共重合することにより得られる。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハ

ロゲン原子であり、 $n$ は0または1～3の整数である）で表わされる可溶性バナジウム化合物、または $VX_4$ （ $X$ はハロゲン原子である）で表わされるバナジウム化合物。

(I)  $R'_mAlX'_{3-m}$ （ $R'$ は炭化水素基であり、 $X'$ はハロゲン原子であり、 $m$ は1～3である）で表わされる有機アルミニウム化合物。

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であることが好ましい。

前記触媒(C)としては、白金系触媒が好ましく用いられる。

本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、

室温で架橋可能なゴム組成物であり、該組成物の室温でのゲル化タイムが30日以下であり、

該組成物を室温で架橋して得られる架橋ゴムシートの引張伸びが20%以上であり、かつ、40℃、50pphmオゾン濃度中で96時間処理後の架橋ゴムシートに亀裂が認められないことが好ましく、特に160℃での架橋速度（ $t_c(90)$ ）が15分以下であることが好ましい。

本発明に係る第1および第2の架橋可能なゴム組成物は、アルミニウムとの接着強度（JIS A5758（1986））が、0.1～20MPa、好ましくは0.2～15MPa、さらに好ましくは0.5～10MPa、特に好ましくは1～5MPaであることが望ましい。

本発明に係る第 3 の架橋可能なゴム組成物は、

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、前記 Si H 基含有化合物 (B) とからなるゴム組成物であって、該ゴム組成物のアルミニウムとの接着強度 (JIS A 5758 (1986)) が、0.1~20 MPaであることを特徴としている。

本発明に係る第 4 の架橋可能なゴム組成物は、前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、前記 Si H 基含有化合物 (B) とからなるゴム組成物であって、該共重合体ゴム (A) の、135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~0.95 dl/gの範囲内にあることを特徴としている。

本発明に係る第 3 の架橋可能なゴム組成物は、同時に本発明に係る第 4 の架橋可能なゴム組成物であってもよい。

本発明に係る第 3 および第 4 に係る架橋可能なゴム組成物中に、必要に応じて触媒 (C)、反応抑制剤 (D)、シランカップリング剤 (E)、可塑剤 (F) を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

本発明に係る第 1 ~ 第 4 の架橋可能なゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに好適に用いられる。

上記電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱电部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジ

ョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板

用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット；タイミングベルトカバーのガスケット、その他の自動車用ガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤などが挙げられる。

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木・建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材などが挙げられる。

本発明に係るシーリング材、ポッティング材、コーティング材および接着剤は、上記のような、本発明に係る第1～第4のいずれか

の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る架橋可能なゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物は、室温で架橋可能であり、室温でのゲル化タイムが30日以下であり、室温で架橋して得られる架橋ゴムシートの引張伸び（JIS K-6251；測定温度20℃、引張速度500mm/分）が20%以上であり、かつ、JIS K-5259に規定するオゾン劣化試験方法に従って、40℃、50pphmオゾン濃度中で96時間処理した後の架橋ゴムシートに亀裂が認められない。

また、本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（B）、および必要に応じて触媒（C）、反応抑制剤（D）、シランカップリング剤（E）、可塑剤（F）を含有してなり、室温でのゲル化タイムが30日以下である。

本発明に係る第2の架橋可能なゴム組成物は、室温で架橋可能であり、室温でのゲル化タイムが30日以下であり、室温で架橋して得られる架橋ゴムシートの引張伸びが20%以上であり、かつ、40℃、50pphmオゾン濃度中で96時間処理後の架橋ゴムシートに亀裂が認められないようなゴム組成物、すなわち本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物であることが好ましい。

これらのゴム組成物は、室温でのゲル化タイムが30日以下、好ましくは20日以下、さらに好ましくは10日以下、より好ましくは7日以下、さらにより好ましくは5日以下、特に好ましくは3日以下、特により好ましくは2日以下、最も好ましくは1日以下であることが望ましい。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム

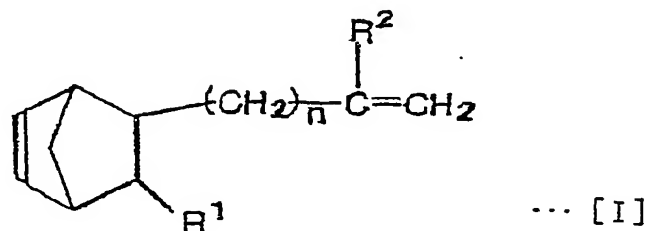
共重合体ゴム (A)

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。



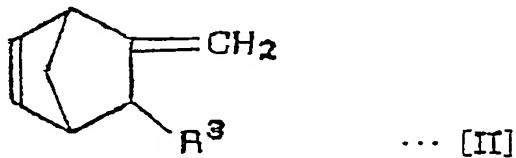
一般式 [I] において、 $n$  は 0 ないし 10 の整数であり、

$R^1$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、

$R^1$  の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

$R^2$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である。

$R^2$  の炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基の具体例としては、上記  $R^1$  の具体例のうち、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基が挙げられる。



一般式 [II] において、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である。



R<sup>3</sup> のアルキル基の具体例としては、上記 R<sup>1</sup> のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-2- プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (2,3-ジメチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-エチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-メチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (3,4-ジメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-エチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（A）は、以下のような特性を有している。

（i）エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、（a）エチレンで導かれる単位と（b）炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン（以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある）から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは5

0 / 50 ~ 90 / 10、さらに好ましくは55 / 45 ~ 85 / 15、特に好ましくは60 / 40 ~ 80 / 20のモル比 [(a) / (b)] で含有している。

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のヨウ素価は、0.5 ~ 50 (g/100g)、好ましくは0.8 ~ 40 (g/100g)、さらに好ましくは1 ~ 30 (g/100g)、特に好ましくは1.5 ~ 25 (g/100g)である。

このヨウ素価が上記範囲内にあると、室温での架橋速度の速いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性(=耐熱老化性)に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01 ~ 2 dl/g、好ましくは0.02 ~ 1.8 dl/g、さらに好ましくは0.05 ~ 1.5 dl/g、特に好ましくは0.1 ~ 1.4 dl/gであることが望ましい。この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

また、成形性、接着性、および接着後の強度を重視する観点からは、この極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 0.95 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.90 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 0.7 \text{ dl/g}$ の範囲内にあることが望ましい。

さらにまた、成形性、接着性、および接着時の界面への広がり重視する観点からは、この極限粘度 $[\eta]$ が、 $0.01 \sim 0.5 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.01 \text{ dl/g}$ 以上で、 $0.3 \text{ dl/g}$ 未満、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.25 \text{ dl/g}$ の範囲内にあることが望ましい。

(iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のGPCにより測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )は、 $3 \sim 100$ 、好ましくは $3.3 \sim 75$ 、さらに好ましくは $3.5 \sim 50$ である。

この分子量分布( $M_w/M_n$ )が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(v) 有効網目鎖密度( $\nu$ ) [架橋密度の指標]

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)  $100 \text{ g}$  に対し、ジクミルパーオキサイド  $0.01$  モルを用い、 $170^\circ\text{C}$  で  $10$  分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度( $\nu$ ) が  $0.5 \times 10^{20} \text{ 個/cm}^3$  以上、好ましくは  $0.8 \times 10^{20} \text{ 個/cm}^3$  以上、さらに好ましくは  $1.0 \times 10^{20} \text{ 個/cm}^3$  以上で

ある。

この有効網目鎖密度 ( $\nu$ ) が  $0.5 \times 10^{20}$  個 /  $\text{cm}^3$  以上であると、耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度  $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 、特に  $30 \sim 59^\circ\text{C}$ 、重合圧力  $4 \sim 12 \text{ kgf/cm}^2$ 、特に  $5 \sim 8 \text{ kgf/cm}^2$ 、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン / エチレン)  $0.01 \sim 0.2$  の条件で、エチレンと、炭素原子数  $3 \sim 20$  の  $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$  (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または  $1 \sim 3$  の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $\text{VX}_4$  (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$  または  $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$  (式中、R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。

より具体的には、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、  
 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O-isO-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、  
 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、  
 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、  
 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

(I)  $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$  ( $\text{R}'$  は炭化水素基であり、 $\text{X}'$  はハロゲン原子であり、 $m$  は 1 ~ 3 である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$\text{R}'_{0.5}\text{Al}(\text{OR}')_{0.5}$  などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアル

キルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

本発明において、上記化合物（H）のうち、 $\text{VOCl}_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ のブレンド物（ブレンド比は1 / 5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られるので好ましい。

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

また、本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、極性モノマーたとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）でグラフト変性されていてもよい。

このような不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ（2, 2, 1）ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などが挙げられる。

不飽和カルボンの酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ビスクロ（2, 2, 1）ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、無水マレイン酸が好ましい。

不飽和カルボン酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ（2, 2, 1）ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

上記の不飽和カルボン酸等のグラフト変性剤（グラフトモノマー）は、それぞれ単独または2種以上の組み合わせで使用されるが、何れの場合も前述したグラフト変性前のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100g当たり、0.1モル以下のグラフト量にするのがよい。

上記のようなグラフト量が上記範囲にあるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いると、耐寒性に優れた架橋ゴム成形体を提供し得る、流動性（成形加工性）に優れたゴム組成物が得られる。

グラフト変性したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンラ



ンダム共重合体ゴム（A）は、前述した未変性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより得ることができる。

このグラフト反応は溶液に行なうこともできるし、熔融状態で行なってもよい。熔融状態でグラフト反応を行なう場合には、押出機の中で連続的行なうことが最も効率的であり、好ましい。

グラフト反応に使用されるラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類；

*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレート等のパーオキシエステル類；

ジシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；

およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも半減期 1 分を与え

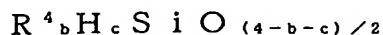
る温度が130～200℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物が好ましい。

また、不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）以外の極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

#### S i H基含有化合物（B）

本発明で用いられるS i H基含有化合物（B）は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と反応し、架橋剤として作用する。このS i H基含有化合物（B）は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちS i H基を含んでいることが必要である。

このようなS i H基含有化合物（B）としては、通常、下記的一般組成式



で表わされる化合物を使用することができる。

上記一般組成式において、 $R^4$ は、脂肪族不飽和結合を除く、炭

素原子数 1 ~ 10、特に炭素原子数 1 ~ 8 の置換または非置換の 1 価炭化水素基であり、このような 1 価炭化水素基としては、前記 R<sup>1</sup> に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

また、b は、 $0 \leq b < 3$ 、好ましくは  $0.6 < b < 2$ 、2、特に好ましくは  $1.5 \leq b \leq 2$  であり、c は、 $0 < c \leq 3$ 、好ましくは  $0.002 \leq c < 2$ 、特に好ましくは  $0.01 \leq c \leq 1$  であり、かつ、 $b + c$  は、 $0 < b + c \leq 3$ 、好ましくは  $1.5 < b + c \leq 2.7$  である。

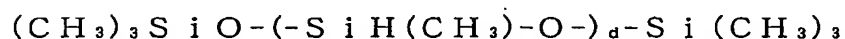
この Si H 基含有化合物 (B) は、1 分子中のケイ素原子数が好ましくは 2 ~ 1000 個、特に好ましくは 2 ~ 300 個、最も好ましくは 4 ~ 200 個のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的には、

1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロ

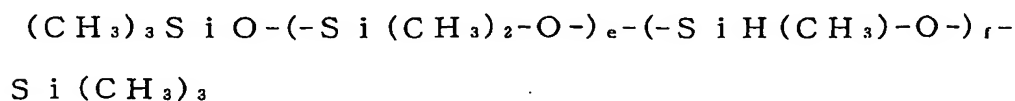
キシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、 $R^4_2(H)SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなり、任意に $R^4_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^4_2SiO_{2/2}$ 単位、 $R^4(H)SiO_{2/2}$ 単位、 $(H)SiO_{3/2}$ または $R^4SiO_{3/2}$ 単位を含み得るシリコーンレジンなどを挙げることができる。

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中のdは2以上の整数である。]

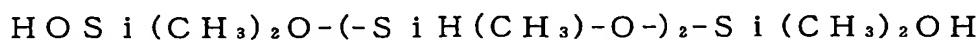
分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



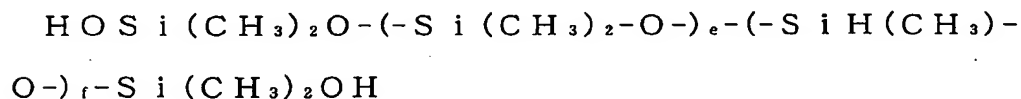
[式中のeは1以上の整数であり、fは2以上の整数である。]

分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキ

サンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

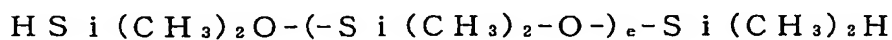


分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



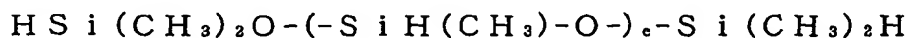
[式中の  $e$  は 1 以上の整数であり、 $f$  は 2 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



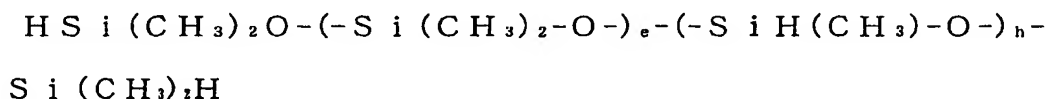
[式中の  $e$  は 1 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の  $e$  は 1 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の  $e$  および  $h$  は、それぞれ 1 以上の整数である。]

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび/またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは 1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、 $-10^\circ\text{C}$ ～ $+40^\circ\text{C}$ 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

SiH基含有化合物(B)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは0.1～75重量部、より好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは0.2～30重量部、さらに好ましくは0.2～20重量部、特に好ましくは0.5～

10重量部、最も好ましくは0.5～5重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合でSiH基含有化合物(B)を用いると、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100重量部を超える割合でSiH基含有化合物(B)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の架橋に関与する脂肪族不飽和基に対するSiH基の割合(SiH基/脂肪族 不飽和基)は、0.2～20、さらには0.5～10、特に0.7～5であることが好ましい。

#### 触媒(C)

本発明で任意成分として用いられる触媒(C)は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)成分のアルケニル基と、SiH基含有化合物(B)のSiH基との付加反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒)を挙げることができ、中でも、白金系触媒が好ましい。

白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第159,662号明細書に記載の白金と炭化水素

との錯化合物、米国特許第 3, 516, 946 号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第 3, 775, 452 号明細書および米国特許第 3, 814, 780 号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体（白金黒）、塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金の担体を担持させたものなどが挙げられる。

上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。

上記以外の触媒（C）としては、ルイス酸、コバルトカルボニルなどが挙げられる。

触媒（C）は、Pt 金属として、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）に対して、0.1～100,000 重量 ppm、好ましくは 0.1～10,000 重量 ppm、さらに好ましくは 1～5,000 重量 ppm、特に好ましくは 5～1,000 重量 ppm の割合で用いられる。

上記範囲内の割合で触媒（C）を用いると、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れる架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000 重量 ppm を超える割合で触媒（C）を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

なお、本発明においては、上記触媒（C）を含まないゴム組成物の未架橋ゴム成形体に、光、 $\gamma$ 線、電子線等を照射して架橋ゴム成形体を得ることもできる。



### 反応抑制剤 (D)

本発明で触媒 (C) とともに任意成分として用いられる反応抑制剤 (D) としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール (たとえばエチニルシクロヘキサノール等)、アクリロニトリル、アミド化合物 (たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミド等)、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

反応抑制剤 (D) は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0~50重量部、通常0.0001~50重量部、好ましくは0.001~30重量部、より好ましくは0.005~20重量部、さらに好ましくは0.01~10重量部、特に好ましくは0.05~5重量部の割合で用いられる。

50重量部以下の割合で反応抑制剤 (D) を用いると、架橋初期の架橋反応が抑制されて成形に必要な時間を得ることができ、架橋ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤 (D) を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

### シランカップリング剤 (E)

本発明で触媒 (C) とともに任意成分として用いられるシランカ

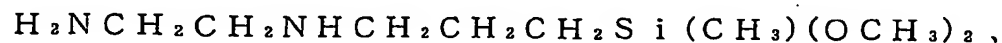
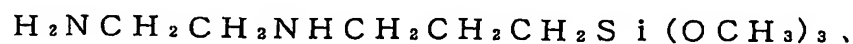
カップリング剤（E）は、さらにポリマーとフィラー界面を結合させる目的、自己接着性を向上させる目的として用いられる。このようなシランカップリング剤（E）としては、アクリル（メタクリル）官能性シランカップリング剤、エポキシ官能性シランカップリング剤、ビニル官能性シランカップリング剤、アミノ（イミノ）官能性シランカップリング剤などが挙げられる。

アクリル（メタクリル）官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

エポキシ官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

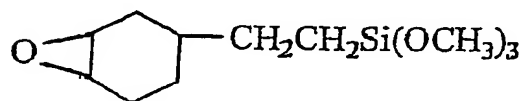
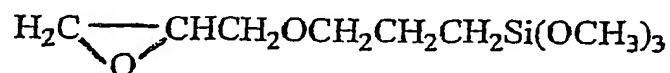
ビニル官能性シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シランなどが挙げられる。

アミノ（イミノ）官能性シランカップリング剤の具体例としては、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、



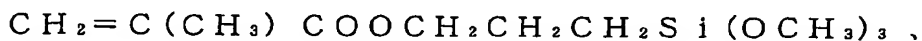
等のアミノ基および（または）イミノ基含有アルコキシシラン；

前記アミノ基および（または）イミノ基含有アルコキシシランと、



のようなエポキシシラン化合物との反応生成物；

前記アミノ基および（または）イミノ基含有アルコキシシランと、



$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$  のようなメタクリルオキシシラン化合物との反応生成物、  
N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

これらのシランカップリング剤の中でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シランのビニル官能性シランカップリング剤、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシ

シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランのエポキシ官能性シランカップリング剤、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランのアクリル（メタクリル）官能性シランカップリング剤が好ましい。

シランカップリング剤（E）は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）とSiH基含有化合物（B）との合計量100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

#### 可塑剤（F）

本発明で触媒（C）とともに任意成分として用いられる可塑剤（F）としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができ、具体的には、

パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのコオリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィン、ホワイトオイル、ペトロラタム、潤滑油、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；

コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；

ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；

トール油；

石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質；

フタル酸誘導体、イソフタル酸誘導体、テトラヒドロフタル酸誘

導体、アジピン酸誘導体、アゼライン酸誘導体、セバシン酸誘導体、ドデカン-2- 酸誘導体、マレイン酸誘導体、フマル酸誘導体、トリメリット酸誘導体、ピロメリット酸誘導体、クエン酸誘導体、イタコン酸誘導体、オレイン酸誘導体、リシノール酸誘導体、ステアリン酸誘導体、リン酸誘導体、スルホン酸誘導体、グリセリン誘導体、グルタル酸誘導体、エポキシ誘導体、グリコール誘導体、パラフィン誘導体、シリコンオイルなどを挙げることができる。

中でも、シリレーション（シリル化）反応を阻害しないエチレンと $\alpha$ - オレフィンとのコオリゴマー、プロセスオイル、パラフィン誘導体が好ましく用いられ、特にパラフィン系プロセスオイル、エチレンと $\alpha$ - オレフィンとのコオリゴマーが好ましく用いられる。

可塑剤（F）は、エチレン・ $\alpha$ - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、0～1,000重量部、通常1～1,000重量部、好ましくは5～800重量部、より好ましくは10～700重量部、さらに好ましくは20～500重量部、特に好ましくは30～300重量部の割合で用いられる。

上記割合で可塑剤（F）を用いると、流動性が向上し成形性が向上する。また、1,000重量部を超える割合で可塑剤（F）を用いると、強度特性が悪化するので好ましくない。

#### その他の成分

本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることができるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

上記ゴム補強剤は、架橋ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

シリカの具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積（BED法）は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である。

これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜

選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。

本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。

ジフェニルアミン類としては、具体的には、*p*-（*p*-トルエン・スルホニルアミド）-ジフェニルアミン、4,4'-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、*p*,*p*'-ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

フェニレンジアミン類としては、具体的には、*N,N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*n*-イソプロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N,N'*-ジ-2-ナフチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-シクロヘキシル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N'*-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-*p*-フェニレンジアミン、*N,N'*-ビス(1-メチルヘプチル)-*p*-フェニレンジアミン

アミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン類などが挙げられる。

これらの中でも、特に4,4'-( $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。

これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には、

- (1) 1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、
- (2) 4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
- (3) 2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
- (4) 7-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、
- (5) テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、
- (6) ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (7) トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-



4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、

(8) 1,6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、

(9) 2,4-ビス (n-オクチルチオ) -6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1,3,5- トリアジン、

(10) トリス- (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)- イソシアヌレート、

(11) 2,2-チオ- ジエチレンビス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、

(12) N,N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ) - ヒドロシンナアミド、

(13) 2,4-ビス [(オクチルチオ) メチル] - o-クレゾール、

(14) 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル- ホスホネート-ジエチルエステル、

(15) テトラキス [メチレン (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメイト)] メタン、

(16) オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸エステル、

(17) 3,9-ビス [2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} -1,1-ジメチルエチル] -2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカン

などを挙げることができる。中でも、特に (5)、(17) のフェノール化合物が好ましい。

本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使

用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。

具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；

ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール- テトラキス- ( $\beta$ -ラウリル- チオプロピオネート) 等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール- テトラキス- ( $\beta$ -ラウリル- チオプロピオネート) が好ましい。

上記の加工助剤としては、通常のコムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

このような加工助剤は、通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

本発明においては、上述した触媒（C）の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋の両方を行なってもよい。有機過酸化物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100重量部に対し、0.1～10重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができる。

また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。

架橋助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物1モルに対して0.5～2モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

上記の発泡剤としては、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の無機発泡剤；

N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物；

アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ化合物；

ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、

p, p' - オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニル  
スルホン-3, 3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド  
化合物；

カルシウムアジド、4, 4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トル  
エンスルホニルアジド等のアジド化合物

二酸化炭素、窒素、酸素、フロンガス等のガス  
などが挙げられる。

これらの発泡剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン  
ランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0.5～30  
重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。上記のよ  
うな割合で発泡剤を用いると、見かけ比重0.03～0.8 g/cm<sup>3</sup> の発泡体を製造することができるが、要求される物性値に応じ  
て適宜最適量を決定することが望ましい。

また、必要に応じて、発泡剤と併用して、発泡助剤を使用しても  
よい。発泡助剤は、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均  
一化などの作用をする。

このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリ  
ン酸、しゅう酸等の有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられ  
る。これらの発泡助剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリ  
エンランダム共重合体ゴム (A) 100重量部に対して、0.01  
～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられるが、  
要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

また、本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物中に、本  
発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用

いることができる。

このような他のゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）などのイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

さらに従来公知のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体（EPR）、前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）以外のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体（たとえばEPDMなど）を用いることができる。

#### ゴム組成物およびその用途

本発明に係る第1～第4の架橋可能なゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに用いられる。

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基

板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド I C 等の各種回路素子；H I C、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガセット、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

本発明に係る第1～第4の架橋可能なゴム組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

#### ゴム組成物およびその架橋ゴム成形体の調製

上述したように、本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物は、未架橋のままでも用いることもできるが、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物（加硫物）として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物から架橋物を製造するには、通常一般の室温架橋ゴム（RTVゴム）と同様に、エ

チレン・ $\alpha$ -オレフィン非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)、SiH基含有化合物 (B)、および必要に応じて触媒 (C)、反応抑制剤 (D)、シランカップリング剤 (E)、可塑剤 (F)、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を混ぜ合わせ、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形（隙間に充填したり、物体と物体の間に塗り込んだり、物体にコーティングしたり、物体をポッティングしたり）した後に、室温で放置し架橋（加硫）を行えばよい。また、架橋反応を促進するために加温してもよい。

すなわち、本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物は、プラネタリーミキサー、ニーダー等の混練装置により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)、SiH基含有化合物 (B)、および必要に応じて触媒 (C)、反応抑制剤 (D)、シランカップリング剤 (E)、可塑剤 (F)、意図する加硫物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を混ぜ合わせるにより、調製することができる。

本発明においては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) とゴム補強剤、無機充填剤等とは高温で混練りすることができるが、SiH基含有化合物 (B) と触媒 (C) とは同時に高温で混練りすると、架橋（スコーチ）してしまうことがあるため、SiH基含有化合物 (B) と触媒 (C) とを同時に添



加する場合は、80℃以下で混練りすることが好ましい。SiH基含有化合物（B）と触媒（C）のうち、一方の成分を添加する場合は80℃を超える高温でも混練りすることができる。なお、混練りによる発熱に対して、冷却水を使用することも場合によっては好ましい。

上記のようにして調製された、本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物は、隙間に充填したり、物体と物体の間に塗り込んだり、物体にコーティングしたり、物体をポッティングしたり、また、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機などを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、その後、室温で放置することで架橋反応が進行し目的とする架橋物（架橋ゴム成形体）を得ることができる。また、架橋反応を促進するために加温してもよい。

#### 発明の効果

本発明に係る第1の架橋可能なゴム組成物は、室温での架橋速度が速く、接着性、特に金属等の無機物との接着性に優れ、その架橋ゴム成形体（発泡体も含む）の生産性に優れ、その架橋ゴム成形体は、引張伸びが大きく、しかも、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、耐圧縮永久歪み性、耐ガス透過性等に優れている。

本発明に係る第2～第4の架橋可能なゴム組成物は、室温での架橋速度が速く生産性に優れ、接着性、特に金属等の無機物との接着性にも優れ、しかも、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、耐圧縮永久歪み性、耐ガス透過性等に優れた架橋ゴム成形体（発泡体も含む）

を低コストで提供することができる。

本発明に係る第1～第4の架橋可能なゴム組成物またはその架橋ゴム成形体は、上記のような効果を有するので、前記した電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途などに好適に用いられる。これらの具体的な用途は、前記したとおりである。これらのゴム組成物は、上記諸特性に加えて、成形性、接着性にも優れているので、シーリング材等に好適である。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 $(M_w/M_n)$ 、有効網目鎖密度 $(\nu)$ および接着強度は、次のような方法で測定ないし求めた。

##### (1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

##### (2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

##### (3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、 $135^\circ\text{C}$ デカリン中で測定した。

##### (4) 分子量分布 $(M_w/M_n)$

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 $(M_w)$ と数平均分子量 $(M_n)$ との比 $(M_w/M_n)$ で表わし

た。GPCには、カラムに東ソー（株）製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

(5) 有効網目鎖密度 ( $\nu$ )

JIS K 6258 (1993年)に従い、トルエンに37℃  
×72時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

$$\nu \text{ (個/cm}^3\text{)} = \frac{v_R + \ln(1 - v_R) + \mu v_R^2}{-V_0(v_R^{1/3} - v_R/2)}$$

$v_R$  : 膨潤した架橋ゴム中における膨潤した純ゴムの容積 (純ゴム容積 + 吸収した溶剤の容積) に対する純ゴムの容積分率

$\mu$  : ゴム-溶剤間の相互作用定数 = 0.49

$V_0$  : 溶剤の分子容

$\nu$  (個/cm<sup>3</sup>) : 有効網目鎖密度。純ゴム1 cm<sup>3</sup> 中の有効網目鎖の数。

サンプルの作製 : 共重合体ゴム100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを添加し、混練温度50℃で8インチロールオープンロールを用いて、日本ゴム協会標準規格 (SRIS) に記載の方法により混練を行ない、得られた混練物を170℃で10分間プレス架橋してサンプルを作製した。

(6) 接着強度

接着強度は、下記に示す組成物を作製し、J I S A 5 7 5 8 ( 1 9 8 6 ) の引張接着性試験に従い、測定した。養生条件は反応硬化 2 成分型区分で行なった。被着体はアルミニウムを選定した。

#### <組成物の調製方法>

容量 2 リットルのプラネタリーミキサー [井上製作所 (株) 製] を用いて、各種ポリマー 1 0 0 重量部と、上記カーボンブラック [商品名 旭 # 6 0 G、旭カーボン (株) 製] 2 0 重量部を 8 0 ℃ で 2 0 分間混練した。充填率は 5 0 % で行なった。得られた配合物を室温まで冷ました後、トリス (ジメチル水素シロキシ) フェニルシラン  $[C_6H_5-Si-(O-SiH-(CH_3)_2)_3]$  3 重量部を室温で 1 0 分間混練し、その後、6 塩化白金酸 (2 % 濃度イソプロパノール溶液) 0 . 1 重量部を室温で 5 分間混練し組成物を得た。

#### 製造例 1

[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積 1 0 0 リットルのステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 2 5 0 r p m) を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを 6 0 リットル、エチレンを 3 . 0 k g、プロピレンを 9 . 0 k g、5-ビニル-2-ノルボルネンを 5 5 0 g の速度で、また水素を 5 0 リットル、触媒として  $VOCl_3$  を 9 5 ミリモル、 $Al(Et)_2Cl$  を 4 4 3 ミリモル、 $Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}$  を 1 2 7 ミリモルの速度で連続的に供給した。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プ

ロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の物性を表1に示す。

#### 製造例 2 ～ 3

製造例1において、重合条件を表1の通りに変えることにより、異なる性状のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）、（A-3）を得た。得られた共重合体ゴム（A-2）、（A-3）の物性を表1に示す。

表 1

共重合体 コム	触媒	Al/V Al(Bt) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	Al(Bt) <sub>2</sub> Cl/ Al(Bt) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	重合温度 (°C)	重合圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	触媒 74-ド (mmol/h)	ジエ 74-ド (g/h)	α-オクテン
A-1	VOCl <sub>3</sub> -Al(Bt) <sub>2</sub> Cl/Al(Bt) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.1	95	VNB	7° 0.2° 1/2
A-2	VOCl <sub>3</sub> -Al(Bt) <sub>2</sub> Cl/Al(Bt) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.1	45	VNB	7° 0.2° 1/2
A-3	VOCl <sub>3</sub> -Al(Bt) <sub>2</sub> Cl/Al(Bt) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.2	90	VNB	7° 0.2° 1/2

共重合体 コム	エチレン/α-オクテン 74-ド (kg/h)	H <sub>2</sub> (NL/h)	収量 (kg/h)	エチレン含量 (mol%)	[η] (dl/g)	IV (g/100g)	Mw/Mn	有効網目鎖密度 (×10 <sup>19</sup> 個/cm <sup>3</sup> )
A-1	3.0/9.0	70	3.5	68	0.2	15	15	0.8
A-2	3.0/9.5	50	4.5	68	0.7	10	28	1.2
A-3	2.8/11.5	40	4.1	63	1.1	15	40	2.5

(註1) VNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン、(註2) Bt: エトキシ基、(註3) IV: ヨウ素価

### 実施例 1

まず、表 1 に示すエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部、 $C_6H_5Si(-OSiMe_2H)_3$  (B) [信越化学工業 (株) 製] 4.3 重量部および 2% 塩化白金酸イソプロピルアルコール溶液 (C) 0.3 重量部をラボプラストミルを用い、室温で混練し、配合ゴムを得た。

得られた配合ゴムを用いて、ゲル化試験を行ない、室温でのゲル化タイムを測定した。その結果を表 3 に示す。

また、得られた配合ゴムを深さ 2 mm の金枠に流し込み、その後、室温で 3 日間放置し、厚さ 2 mm の架橋シートを得た。

得られた架橋シートについて、引張試験、オゾン劣化試験を下記の方法に従って行なった。

#### (1) ゲル化試験

ラブラ テクノロジー (株) (RAPRA TECHNOLOGY LTD) 製走査型 VNC (SVNC) を用いて周波数の変化を測定した。この測定とともに周波数が増加し、安定したところを 100% とし、周波数が 95% 変化した時間をゲル化タイム (架橋時間) とした。測定温度は室温であり、測定方法は、下記の文献に沿って行なった。

(i) RAPRA 走査振動針式硬化試験機のオペレーション  
マニュアル (走査 VNC) (ソフトウェア バージョン 2.2)

(ii) RAPRA 走査振動針式硬化試験機 (走査 VNC) による硬化の理解 (RTL/2844)

## (2) 引張試験

J I S K - 6 2 5 1 に従って、測定温度 23℃、引張速度 50 mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の引張強度  $T_b$  と引張伸び  $E_b$  を測定した。

## (3) オゾン劣化試験

J I S K - 5 2 5 9 に従って、オゾン劣化試験を行なった。この試験条件は、40℃、50 ppm オゾン濃度中で96時間である。

これらの結果を表2に示す。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-1)の組成物のアルミニウムとの接着強度を前記方法に従って測定した。その結果、この接着強度は1.5 MPaであった。

## 実施例 2

実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)を用い、さらに可塑剤(F)[出光興産(株)製、商標：出光ダイアナプロセスオイルPW-32]を120重量部加えた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A-2)の組成物のアルミニウムとの接着強度を前記方法に従って測定した。その結果、この接着強度は2.5 MPaであ



った。

### 実施例 3

実施例 1 において、実施例 1 で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2- ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-3) を用い、さらに可塑剤 (F) [出光興産 (株) 製、商標：出光ダイアナプロセスオイル PW-32] を 300 重量部加えた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A-3) の組成物のアルミニウムとの接着強度を前記方法に従って測定した。その結果、この接着強度は 0.1 MPa 未満であった。

### 実施例 4

実施例 2 において、さらにエチニルシクロヘキサノール (D) を 0.01 重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (E) を 5 重量部加えた以外は、実施例 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

### 実施例 5

実施例 3 において、可塑剤 (F) の配合量を 300 重量部から 400 重量部に変更し、さらにエチニルシクロヘキサノール (D) を 0.01 重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (E) を 5 重量部、シリカ [日本アエロジル (株) 製、商品名 アエロジル 200] を 50 重量部加えた以外は、実施例 3 と同様に行なった。

結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 において、実施例 1 で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-4) [商品名 三井 E P T X-4010、三井化学 (株) 製] を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 において、実施例 1 で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム (A-5) [商品名 三井 E P T X-3012P、三井化学 (株) 製] を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 3

実施例 1 において、実施例 1 で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) の代わりに、下記のようにして調製されたポリイソブレン共重合体ゴム (A-6) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

ポリイソブレン共重合体ゴム (A-6) の調製；

反応容器内の両末端ヒドロシリル基を有する水素添加ポリイソブレン [出光石油化学 (株) 製、商標：エポール] 300g にトルエン 50ml を加え、共沸脱気により脱水した後、t-BuOK 48g

をTHF 200 ml に溶解した溶液を注入した。

そして、この水素添加ポリイソブレンと $t\text{-BuOK}$ とを50℃で1時間反応させた後、その反応液にアリルクロライド47 ml を約30分間かけて滴下した。滴下終了後、生成した塩を吸収させるために反応溶液にケイ酸アルミニウム30 gを加え、30分間室温で攪拌した。

次いで、濾過精製により、末端基がアリル基である水素添加ポリイソブレンを約250 g得た。ヨウ素滴定法により求めたヨウ素価は0.1モル/100 gであった。

#### 比較例 4

実施例 2 において、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(-\text{OSiMe}_2\text{H})_3$  (B) [信越化学工業(株)製] 4.3重量部および2%塩化白金酸イソプロピルアルコール溶液(C) 0.3重量部の代わりに、ジクミルパーオキサイド100%濃度品を2.7重量部用いた以外は、実施例 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 5

実施例 2 において、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(-\text{OSiMe}_2\text{H})_3$  (B) [信越化学工業(株)製] 4.3重量部および2%塩化白金酸イソプロピルアルコール溶液(C) 0.3重量部の代わりに、イオウ(加硫剤) 1.5重量部、2-メルカトベンゾチアゾール[三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーM] 0.5重量部、テトラメチルチウラムジスルファイド[三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーTT] 1.0重量部、亜鉛華5重量部およびステアリン酸1重量部を用いた以外は、実施例 2 と同様に行なった。結果を表 2 に示す。

表 2

組 成 物	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
[重量部]										
共重合体ゴム(A-1)	100									
共重合体ゴム(A-2)		100		100					100	100
共重合体ゴム(A-3)			100		100					
共重合体ゴム(A-4)						100				
共重合体ゴム(A-5)							100			
共重合体ゴム(A-6)								100		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(-OSiMe <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> (B)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3		
2%塩化白金酸IPA溶液(C)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
エチニルシクロヘキサノール(D)				0.01	0.01					
3-GPTMS(E)				5	5					
PW-32(F)		120	300	120	400				120	120
ジケミルバーオキサライド									3.5	
イオウ										1.5
サンセラーM										0.5
サンセラーTT										1
亜鉛華										5
ステアリン酸										1
アエロジル200					50					
架橋速度(t <sub>0</sub> (90))	15	21	29	39	52	1000<	1000<	105	1000<	1000<
耐オゾン性	亀裂	亀裂	亀裂	亀裂	亀裂	架橋	架橋	A-2	架橋	架橋
	なし	なし	なし	なし	なし	不足	不足		不足	不足
T <sub>B</sub>	[MPa]	0.3	0.4	0.4	0.8			0.4	0.1>	0.1>
E <sub>B</sub>	[%]	60	250	380	300	120	1200			900

(註) 成分(B)におけるMe:メチル基、成分(C)におけるIPA:イソプロピルアルコール、  
成分(E)における3-GPTMS:3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

表 3

	室温でのゲル化タイム (hrs)
実施例 1	1 5
実施例 2	2 1
実施例 3	2 9
実施例 4	3 9
実施例 5	5 2
比較例 1	1 0 0 0 <
比較例 2	1 0 0 0 <
比較例 3	1 0 5
比較例 4	1 0 0 0 <
比較例 5	1 0 0 0 <

## 請求の範囲

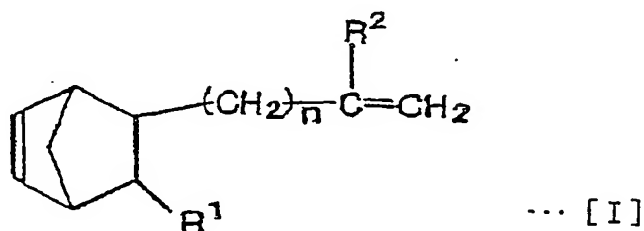
1. 室温で架橋可能なゴム組成物であり、該組成物の室温でのゲル化タイムが30日以下であり、

該組成物を室温で架橋して得られる架橋ゴムシートの引張伸び (JIS K-6251; 測定温度20℃、引張速度500mm/分) が20%以上であり、かつ、JIS K-5259に規定するオゾン劣化試験方法に従って、40℃、50pphmオゾン濃度中で96時間処理した後の架橋ゴムシートに亀裂が認められないことを特徴とする架橋可能なゴム組成物。

2. 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

S i H基を1分子中に少なくとも2個持つS i H基含有化合物 (B) と

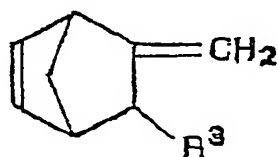
からなり、室温でのゲル化タイムが30日以下であることを特徴とする架橋可能なゴム組成物;



[式中、 $n$ は0ないし10の整数であり、

$R^1$  は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

$R^2$  は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、



... [II]

[式中、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]。

3. 前記ゴム組成物のアルミニウムとの接着強度 (J I S A 5 7 5 8 (1 9 8 6)) が、0. 1～2 0 M P aであることを特徴とする請求項1または2に記載の架橋可能なゴム組成物。

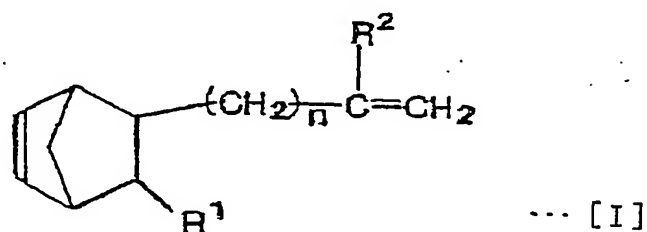
4. 前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の、1 3 5℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0. 0 1～0. 9 5 d l / gの範囲内にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

5. 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、

S i H基を1分子中に少なくとも2個持つS i H基含有化合物(B)と

からなるゴム組成物であって、該ゴム組成物のアルミニウムとの接

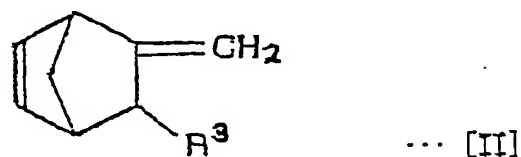
着強度 (JIS A 5758 (1986)) が、0.1 ~ 20 MPaであることを特徴とする架橋可能なゴム組成物；



[式中、n は 0 ないし 10 の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である]、



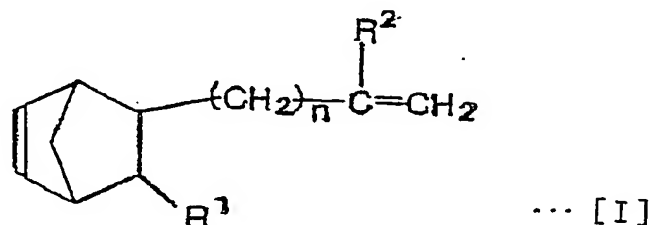
[式中、R³ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である]。

6. 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) と、

SiH基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ SiH基含有化合物 (B) と



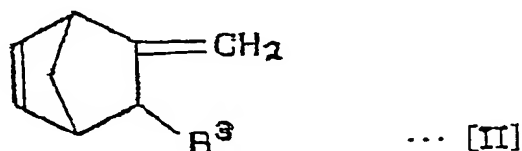
からなるゴム組成物であって、該共重合体ゴム（A）の、135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.95 dl/gの範囲内にあることを特徴とする架橋可能なゴム組成物；



[式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、



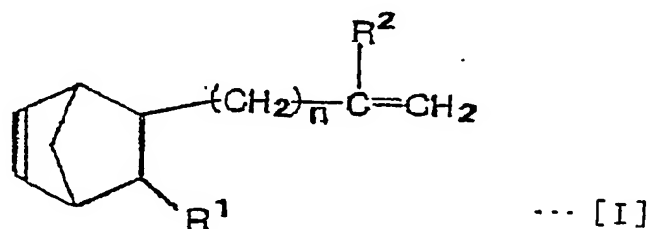
[式中、R³は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]。

7. 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）と、

SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物

(B) と

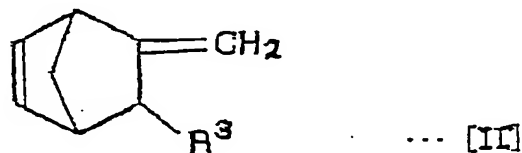
からなるゴム組成物であって、該ゴム組成物のアルミニウムとの接着強度 (J I S A 5 7 5 8 (1 9 8 6)) が、0. 1 ~ 2 0 M P a であり、かつ、該共重合体ゴム (A) の、1 3 5 ℃ のデカリン溶液で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0. 0 1 ~ 0. 9 5 d l / g の範囲内にあることを特徴とする架橋可能なゴム組成物；



[式中、n は 0 ないし 1 0 の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である]、



[式中、R³ は水素原子または炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基である]。

8. 前記ゴム組成物が、

エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴ

ム (A) と、

S i H 基を 1 分子中に少なくとも 2 個持つ S i H 基含有化合物 (B) と、

触媒 (C) と、

反応抑制剤 (D) またはシランカップリング剤 (E) と  
からなることを特徴とする請求項 2～7 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

9. 前記ゴム組成物が、請求項 1 に記載の物性を有することを特徴とする請求項 2～7 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

10. 電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物。

11. 前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項 10 に記載の架橋可能なゴム組成物。

12. 前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

13. 前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導

電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

14. 前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド IC の回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファー材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

15. 前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項 11 に記載の架橋可能なゴム組成物。

16. 前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項 10 に記載の架橋可能なゴム組成物。

17. 前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ HIC もしくは自動車用ハイブリッド IC 用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項 16 に記載の架橋可能なゴム組成物。

18. 前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項16に記載の架橋可能なゴム組成物。

19. 前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項10に記載の架橋可能なゴム組成物。

20. 前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガasketもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項10に記載の架橋可能なゴム組成物。

21. 前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項10に記載の架橋可能なゴム組成物。

22. 請求項1～9のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするシーリング材。

23. 請求項1～9のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とするボッティング材。

24. 請求項1～9のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物から

なることを特徴とするコーティング材。

25. 請求項1～9のいずれかに記載の架橋可能なゴム組成物からなることを特徴とする接着剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L21/00, C08L23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L21/00, C08L23/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-181172 A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. Nos. [0008], [0012]	1-9
Y	Claims; Par. Nos. [0008], [0012] (Family: none)	1-25
Y	EP 896982 A1 (Mitsui Chemicals Inc.), 17 February, 1999 (17.02.99), Claims; page 10, lines 1 to 7 & JP 11-116811 A Claims; Par. Nos. [0086] to [0087] & SG 67536 A & CN 1212265 A & KR 99023576 A & US 6114449 A	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"B" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2001 (07.08.01)

Date of mailing of the international search report  
21 August, 2001 (21.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05222

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	EP 1088855 A1 (Mitsui Chemicals Inc.), 04 April, 2001 (04.04.01), Claims & JP 2001-031810 A Claims & JP 2001-031802 A Claims & JP 2001-049057 A Claims & JP 2001-031808 A Claims	1-25



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/05222

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L21/00, C08L23/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L21/00, C08L23/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-181172 A (住友ベークライト株式会社) 6. 7月. 1999 (06. 07. 99)	1-9
Y	特許請求の範囲、段落0008、段落0012 特許請求の範囲、段落0008、段落0012 ファミリーなし	1-25
Y	EP 896982 A1 (Mitsui Chemicals Inc.) 17. 2月. 1999 (17. 02. 99) 特許請求の範囲、第10頁第1行-第7行 & JP 11-116811 A、特許請求の範囲、	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
07. 08. 01

国際調査報告の発送日  
21.08.01

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
原田 陸興  
4.J 9167  
電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き): 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	段落0086-段落0087 & SG 67536 A & CN 1212265 A & KR 99023576 A & US 6114449 A  EP 1088855 A1 (Mitsui Chemicals Inc.) 4. 4月. 2001 (04. 04. 01) 特許請求の範囲 & JP 2001-031810 A、特許請求の範囲 & JP 2001-031802 A、特許請求の範囲 & JP 2001-049057 A、特許請求の範囲 & JP 2001-031808 A、特許請求の範囲	1-25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**